

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/083171 A1

- (51) 国際特許分類: D06M 11/63, 11/83 // 101:28 (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003837
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 1 日 (01.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-057307 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本エクスラン工業株式会社 (JAPAN EXLAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP). 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嶋田 昭三 (SHIGITA, Shozo) [JP/JP]; 〒6691337 兵庫県三田市学園 6 丁目 1 7 番地 7 Hyogo (JP). 鶴海 英幸 (TSURUMI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒7048122 岡山県岡山市西大寺新地328番地 Okayama (JP). 中 秀雄 (NAKA, Hideo) [JP/JP]; 〒7048196 岡山県岡山市金田794-14 Okayama (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTIVIRAL FIBER, PROCESS FOR PRODUCING THE FIBER, AND TEXTILE PRODUCT COMPRISING THE FIBER

(54) 発明の名称: 抗ウイルス性繊維、及び該繊維の製法、並びに該繊維を用いた繊維製品

(57) Abstract: A fiber which has the excellent effect of inhibiting virus multiplication or eradication (deactivation); a process for producing the fiber; and a textile product comprising the fiber. The antiviral fiber comprises a fiber which has a crosslinked structure and carboxy groups in the molecules and, dispersed therein, fine particles of a sparingly water-soluble metal and/or metal compound having a deactivation effect on viruses. The process for antiviral fiber production comprises bonding ions of a sparingly water-soluble metal having a deactivation effect on viruses to at least part of the carboxy groups of a fiber having a crosslinked structure and carboxy groups in the molecules and then subjecting the resultant fiber to reduction and/or displacement reaction to thereby precipitate fine particles of the metal and/or a compound of the metal in the fiber.

(57) 要約: ウイルスに対して優れた増殖抑制乃至撲滅 (不活化) 効果を有する繊維、及び該繊維の製造方法、並びに該繊維を含む繊維製品を提供する。架橋構造を有し、且つ分子中にカルボキシル基を有する繊維中に、ウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属および/または金属化合物の微粒子が分散しているところに要旨を有する抗ウイルス性繊維、該繊維を含む繊維製品、及び架橋構造を有し、分子中にカルボキシル基を有する繊維の該カルボキシル基の少なくとも一部にウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属の金属イオンを結合させた後、還元および/または置換反応により前記金属および/または金属化合物の微粒子を該繊維中に析出させるところに要旨を有する抗ウイルス性繊維の製法。

WO 2005/083171 A1

## 明細書

抗ウイルス性繊維、及び該繊維の製法、並びに該繊維を用いた繊維製品

## 5 技術分野

本発明はウイルスの増殖抑制乃至撲滅効果を有する繊維材料に関し、ウイルス全般に対する不活化効果を発揮する繊維材料に関するものである。

## 背景技術

- 10 ウイルス感染は、ウイルス感染者から放出されたウイルスを含む飛沫（くしゃみ等）に直接接触する場合のみならず、ウイルス感染者が触れた衣服やタオルなどに接触（間接接触）することによっても生じる。例えばウイルス感染を防止する手段として一般的にマスクが使用されているが、使用時間が長くなると、マスクのフィルター部にウイルスが濃縮された状態となるため、マスクの脱着時にマスク本体に  
15 触れるとウイルスが手に付着し、その手でタオルや衣服に触れることによって、ウイルスがタオルや衣服に付着する。そして、第三者が該ウイルス付着箇所に触れると、手にウイルスが付着し、二次感染を引き起こす。

- こうした問題に鑑み、繊維製品等に付着したウイルスの増殖を抑制乃至撲滅する技術が各種提案されている（例えば特開2002-65879号、2001-24  
20 5997号、特開平11-19238号、特開平09-225238号）。

## 発明の開示

- 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、ウイルスに対して優れた増殖抑制乃至撲滅（不活化）効果を有する繊維、及び該繊維の製造方法、並びに該繊維を含む繊維製品を提供することである。  
25

上記課題を解決することのできた本発明に係る抗ウイルス性繊維とは、架橋構造を有し、且つ分子中にカルボキシル基を有する繊維中に、ウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属および／または金属化合物の微粒子が分散しているところに要旨が存在する。

- 30 特に前記カルボキシル基の少なくとも一部はカルボキシル基の塩、好ましくはア

ルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニアの塩として存在しているものは、これらの有する吸湿乃至保湿作用と相まって、より一層優れたウイルス不活化効果を発揮するので推奨される。

本発明の抗ウイルス性繊維における前記金属および／または金属化合物として特に好ましいのは、Ag, Cu, Zn, Al, Mg, Caよりなる群から選択される金属および／またはこれらの金属の金属化合物の少なくとも1種であり、これらの微粒子が、上記繊維中に好ましくは金属として0.2質量%以上微分散しているものは、高レベルのウイルス不活化効果を発揮するので特に好ましい。そして本発明に係る繊維状の抗ウイルス性繊維は、単独もしくは他の任意の繊維材と混紡もしくは混織して、綿状、不織布状、織物状、紙状または編物状に加工することで、用途に応じた任意の形状のものとして実用化できるが、これら繊維製品全体としてウイルス不活化効果を有効に発揮させるには、前記抗ウイルス性繊維を、全繊維成分中に金属として0.2質量%以上含ませることが望ましい。

また本発明製法は、上記抗ウイルス性繊維の好ましい製法として位置付けられるもので、架橋構造を有し、分子中にカルボキシル基を有する繊維の該カルボキシル基の少なくとも一部に、ウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属の金属イオンを結合させた後、還元および／または置換反応により前記金属および／または金属化合物の微粒子を該繊維中に析出させるところに特徴を有している。

本発明の上記製法を実施するに当たり、特に好ましいのは、前記繊維として、架橋アクリル系繊維を基本骨格とし、該架橋アクリル系繊維分子内の官能基の少なくとも一部を加水分解することによりカルボキシル基を導入した繊維を用い、該カルボキシル基の少なくとも一部に、前記金属の金属イオンを結合させ、次いで還元および／または置換反応により該金属および／または金属化合物の微粒子を該繊維中に析出させる方法である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る抗ウイルス性繊維は、上記の如く架橋構造を有し、且つ分子中にカルボキシル基を有する繊維中に、水に難溶性の金属および／または金属化合物の微粒子が分散しているところに特徴を有している。

30 該抗ウイルス性繊維によってウイルスが不活化される機構については、現在のと

ころ必ずしも明確にされたわけではないが、繊維中に分散している上記難溶性の金属および／または金属化合物の微粒子とウイルスが接触することによって、ウイルスの核酸を取り囲む酵素蛋白（エンベロープ）やS蛋白（スパイク）をはじめとする蛋白の働きが停止乃至破壊されるのではないかと考えられる。いずれにしても、

5 本発明の抗ウイルス性繊維は優れたウイルス不活化効果を発揮する。

尚、本発明の繊維は、上記の様にウイルスのタンパク質を破壊してウイルス不活化効果を発現するため、同様にウイルス以外のタンパク質も破壊すると考えられる。例えば本発明の繊維を用いれば、花粉症を引き起こす原因物質とされるアレルゲンタンパク質を破壊し、アレルギーの発生も抑制できると考えられる。

10 本発明に係る抗ウイルス性繊維の基本骨格となる繊維としては、架橋構造を有すると共に繊維分子中にカルボキシル基を有するものであれば制限なく使用できるが、生産性や骨格繊維としての強度特性、量産性、コストなどを考慮して最も好ましいのは、任意の方法で架橋構造を与えたアクリル系繊維、中でも、アクリロニトリル系繊維やアクリル酸エステル系繊維を部分加水分解することによってカルボキシル基を導入した繊維である。

15 該繊維に与えられる架橋構造は、カルボキシル基が導入された状態で繊維として適度の強度を確保しつつ、水に溶解することがなく、しかも、当該繊維に、後述するような方法で水に難溶性の金属および／または金属化合物を含有させる際に、物理的、化学的に劣化しない特性を与えるためのものであり、共有結合による架橋、  
20 イオン架橋、キレート架橋などが全て包含される。架橋を導入する方法についても特に制限されないが、繊維状への加工し易さを考慮すると、常法により紡糸・延伸などで繊維状に加工した後、該架橋を導入することが好ましい。

尚、繊維素材としてアクリロニトリル系重合体を使用し、これにヒドラジン等による架橋構造を導入したものは、繊維特性が良好であるばかりでなく、後述する様な方法で、水に難溶性の金属および／または金属化合物の微粒子の含有量を容易に  
25 高めることができ、耐熱性も良好でコスト的にも廉価に得ることができるため、実用性の高いものとして推奨される。

ところで、繊維に含有させた金属および／または金属化合物の微粒子による不活化効果は、ウイルスが該微粒子に接触することによって生じる。また、当該ウイルス不活化作用に関しては、繊維中に含まれるカルボキシル基のアルカリ塩の如き吸  
30

湿乃至保湿性官能基の共存によって、水との接触により微量の金属がイオン化し、ウイルス不活化効果がより高まるのではないかと考えられる。そして、繊維が吸湿乃至保湿性を有すれば、ウイルスが上記微粒子と接触していなくても、例えば、インフルエンザウイルスのような湿度に弱いウイルスに対して不活化効果を発揮することができる。このような吸湿乃至保湿性は、繊維分子中のカルボキシル基の少なくとも一部をカルボキシル基の塩として存在させることにより得ることができる。

従って、架橋構造を有する該繊維は、当該繊維に高い吸湿性や保湿性を与えるため、カルボキシル基の少なくとも一部をカルボキシル基の塩、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属もしくはアンモニア等の塩として存在することが好ましい。特にナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩として存在するものは、少ない金属塩の置換量で繊維に高い吸湿乃至保湿性を与えることができるため、好ましい。

従って、上記カルボキシル基の塩を有する繊維は、架橋繊維中に微分散している前記金属および／または金属化合物の作用と、当該繊維分子中に含まれるカルボキシル基の塩に由来する吸湿乃至保湿作用とが相俟って、より高いウイルス不活化効果を示す。

特にインフルエンザウイルスなどの様に、湿度に極めて弱い性質を有するウイルスに対しては有効であり、当該繊維中に存在する金属および／または金属化合物とウイルスが接触していない箇所においても、その吸湿乃至保湿作用によってウイルス不活化効果を発揮する。

上記繊維分子中へのカルボキシル基の導入は、加水分解反応、酸化反応、縮合反応などの公知の方法で行うことができる。例えば、アクリロニトリル系繊維やアクリル酸エステル系繊維の場合、通常は繊維状に加工し架橋を導入した後でニトリル基や酸エステル基を加水分解することによって行うことができる。カルボキシル基の導入量は、繊維に与える吸湿性や保湿性の程度に応じて、また、後述するアルカリ金属などの塩の導入量も考慮して任意に決めればよい。より優れたウイルス不活化効果を得る上で好ましい導入量は、カルボキシル基として繊維 1 g 当たり好ましくは 0.1 mmol 以上、より好ましくは 3 mmol 以上であり、好ましくは 10 mmol 以下である。また該カルボキシル基の少なくとも 60 mol % 以上、より好ましくは 80 mol % 以上が前記アルカリ金属などで中和されていることが望ましい。

カルボキシル基を有する該繊維に含有させる金属および／または金属化合物としては、ウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性であるものが全て使用可能である。

- 5 水に難溶性とは、常温下で水に対して実質的に不溶性であることをいい、通常の使用条件（常温、常圧）で、水と共存させても繊維から金属および／または金属化合物が実質的に溶解することがないことをいう。実質的に溶解しないとは、該金属および金属化合物の溶解度積定数が室温で概ね  $10^{-5}$  以下、あるいは溶解度が  $10^{-3}$  g / g 以下であることをいう。

- 10 より優れたウイルス不活化効果を得る上で好ましいものとしては、銀、銅、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル、アルミニウム、錫、モリブデン、マグネシウム、カルシウムなどの金属、或いはこれらの酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、  
15 ジカルボン酸塩などが例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組合せて使用できる。これらの中でも特に優れたウイルス不活化効果を示すものとして、Ag、Cu、Zn、Al、Mg、Caよりなる群から選択される金属および／または金属化合物の少なくとも1種がより好ましく、その中でも銀、銀化合物、銅、銅化合物が特に好ましい。

- 20 これら金属および／または金属化合物の微粒子（以下、金属系微粒子ということがある）の大きさは特に制限されない。ウイルスに対する不活化効果をより有効に発揮させるには、できるだけ小さくて表面積の大きいものが好ましく、該微粒子の大きさは  $1\mu\text{m}$  以下が特に好ましい。

- 25 これら金属および／または金属化合物の微粒子を含有する繊維の形態としては、特に限定されない。ウイルス不活化効果をより一層向上させる上では、単位質量当たりの表面積を極力大きくし、繊維内部の金属および／または金属化合物も有効に活用することから、上記繊維は多孔質繊維であることが望ましく、特に、 $1\mu\text{m}$  程度以下の細孔を有し、それらが連通して繊維表面にまで連続している多孔質繊維であることが好ましい。

- 30 水に難溶性の金属や金属化合物の含有量（金属としての含有量、以下同じ）は特

に限定されないが、水に難溶性の金属や金属化合物が抗ウイルス性繊維の質量に対して金属として0.2質量%以上含まれていることが十分なウイルス不活化効果を得る上で望ましい。より好ましくは0.4質量%以上である。含有量が多い程、高いウイルス不活化効果を発揮するので望ましいが、含有量が高くなるとコストも高くなり、また繊維物性が悪くなる恐れもあることから、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下であることが望ましい。

尚、抗ウイルス性繊維中の該金属、及び金属化合物の含有量は、該繊維を硝酸、硫酸、過塩素酸の混合液（濃度は分解状態に応じて調整する）で湿式分解した後、原子吸光法（島津製作所製：原子吸光分光光度計AA-6800）によって測定された値から算出することができる。例えば繊維中の銀および／または銀化合物の含有量は、該繊維を混合液（98%硫酸1：60%硝酸3～5：60%過塩素酸1～2）を用いて湿式分解した後、原子吸光法によって測定・算出することができる。

本発明において不活化効果の対象となるウイルスは、ゲノム種類、及びエンベロープの有無等によらず、全てのウイルスが含まれる。例えば、ゲノムとしてDNAを有するウイルスとしては、ヘルペスウイルス、天然痘ウイルス、牛痘ウイルス、水疱瘡ウイルス、アデノウイルス等が挙げられ、ゲノムとしてRNAを有するウイルスとしては、麻疹ウイルス、インフルエンザウイルス、コクサッキーウイルス等が挙げられる。また、これらのウイルスのうち、エンベロープを有するウイルスとしては、ヘルペスウイルス、天然痘ウイルス、牛痘ウイルス、水疱瘡ウイルス、麻疹ウイルス、インフルエンザウイルス等が挙げられ、エンベロープを有さないウイルスとしては、アデノウイルス、コクサッキーウイルス等が挙げられる。

本発明の抗ウイルス性繊維は、前述した如く、架橋構造を有する繊維に水に難溶性の金属および／または金属化合物を含有せしめたもので、その製法としては、

(I) 繊維を構成する重合体に金属および／または金属化合物を混合し紡糸して繊維状に加工する方法、

(II) 繊維分子内のカルボキシル基に前記金属の金属イオンを結合させた後、化学反応によって該金属イオンをカルボキシル基から離脱させると共に、当該金属および／または金属化合物を生成させて繊維に析出させる方法、  
等を採用できる。

これらの方法の中でも特に好ましいのは上記 (II) の方法であるので、この方法

を採用し架橋アクリル系繊維に銀（または銅）化合物を含有させる場合を例にとって具体的に説明する。

架橋アクリル系繊維は公知の方法によって製造できる。例えばアクリル系繊維を、ヒドラジン系化合物などで処理することによって架橋を導入する。この架橋導入処理によって当該繊維はもはや水や一般的な溶剤には溶解しないものとなるので、紡糸の如き繊維状への加工は該架橋導入処理の前に行っておく必要がある。

次いで、該架橋アクリル系繊維を酸またはアルカリで加水分解すると、架橋アクリル繊維分子中のニトリル基や酸エステル基は加水分解される。酸で処理した場合はH型のカルボキシル基が生成し、アルカリで処理した場合はアルカリ金属塩型のカルボキシル基が生成する。加水分解を進めるにつれて生成するカルボキシル基の量は増大するが、次工程で銀（または銅）あるいはそれらの化合物の含有量を効率よく高めるには、カルボキシル基としての生成量を、好ましくは $0.1 \text{ mmol/g}$ 以上、より好ましくは $3 \text{ mmol/g}$ 以上であって、好ましくは $10 \text{ mmol/g}$ 以下、より好ましくは $8 \text{ mmol/g}$ 以下とすることが望ましい。ちなみに、 $0.1 \text{ mmol/g}$ 程度以上とすることによって、銀（または銅）、あるいはそれらの化合物の含有量を十分に高めることができ、更に優れたウイルス不活化効果が得られる。また $10 \text{ mmol/g}$ を超えてカルボキシル化してもウイルス不活化効果を発揮するが、繊維物性が悪くなる恐れが生じてくる。

かくしてカルボキシル基またはその金属塩が導入された架橋アクリル系繊維を、銀イオン水溶液（または銅イオン水溶液）で処理することにより、繊維分子中のカルボキシル基に銀イオン（または銅イオン）を結合させる。

そして、金属銀（または金属銅）を含有せしめた架橋アクリル系繊維（すなわち、抗ウイルス性繊維）を製造する場合は、カルボキシル基に結合した銀イオン（または銅イオン）を還元することによって当該繊維を得ることができる。銀（または銅）の化合物を含む架橋アクリル系繊維を製造する場合は、銀イオン（または銅イオン）と結合して水に難溶性の化合物を析出し得る化合物を含む水溶液で処理することによって、当該繊維を得ることができる。

このとき採用される還元法としては、金属イオンを金属に還元し得る方法であれば特に制限されず、例えば、金属イオンに電子を与える化合物、具体的には水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、アルデヒド基を有する化合物、



硫酸ヒドラジン、青酸およびその塩、次亜硫酸およびその塩、チオ硫酸、過酸化水素、ロッシェル塩、次亜リン酸やその塩などの還元剤を用いて水溶液中で還元する方法；水素や一酸化炭素などの還元性雰囲気中で熱処理する方法；光照射による方法、あるいはこれらを適宜組合せた方法などを挙げることができる。

5      尚、水溶液中で還元反応を行うに当っては、当該反応系に水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基性化合物、無機酸、有機酸などのpH調整剤；クエン酸ナトリウムなどのオキシカルボン酸化合物、ホウ酸や炭酸などの無機酸、有機酸・無機酸のアルカリ塩などの緩衝剤；フッ化物などの促進剤；塩化物や臭素化物、硝酸塩などの安定剤；界面活性剤などを適宜含有させることも勿論有効である。

10      銀（または銅）イオンと結合して水に難溶性の化合物を析出し得る化合物の種類も特に制限的でなく、例えば酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩などが含まれる。

15      上記還元および／または置換反応によって生成する銀（または銅）若しくはそれらの化合物は、上記還元および／または置換反応で繊維分子中のカルボキシル基から金属イオンとして遊離すると同時に微細な水に難溶性物として繊維分子の近傍に生成し析出する。従って、これを水洗し乾燥すると、繊維の内部や繊維外面に金属  
20      や金属化合物が極めて微細な粒状物として均一に析出したものを得ることができる。更に該繊維をアルカリ中和処理（例えば苛性ソーダ等によってpHを調整したアルカリ溶液に浸漬する処理）することによって、カルボキシル基がアルカリ金属で中和されて繊維に保湿性を付与できる。すなわち、該架橋繊維中に析出した状態で含まれる銀（または銅）もしくはその化合物は、非常に微細で大きな表面積（即ち、  
25      ウイルスとの接触界面）を持った状態で架橋繊維中に存在しているので、ウイルスと繊維中の微細粒状の銀（または銅）もしくはそれらの化合物が接触すると、該微細粒状の銀（または銅）もしくはそれらの化合物によって速やかに該ウイルスが不活化される。また上記金属および／または金属化合物によるウイルス不活化作用に  
30      関しては、繊維中に含まれるカルボキシル基のアルカリ塩の如き吸湿乃至保湿性官能基の共存によって、水との接触により微量の金属がイオン化し、ウイルス不活化

効果がより高まるのではないかと考えられる。

本発明の抗ウイルス性繊維は上記の様な特徴を有しているが、その外觀形状については様々な形態を取ることができる。例えば紡績糸、ヤーン（ラップヤーンを含む）、フィラメント、不織布、織物、編物、シート状、マット状、綿状、紙状、積層  
5 体など任意の繊維製品として使用できる。また、上記ウイルス不活化効果を有する本発明の架橋繊維を単独で使用し得る他、必要に応じて他の天然繊維や合成繊維、半合成繊維などと混合（混紡、混織を含む）して上記繊維製品とすることも勿論可能である。

即ち、前記金属および／または金属化合物を有する架橋構造の繊維、更には吸湿  
10 乃至保湿性を有するカルボキシシル基の塩と前記金属および／または金属化合物が共存する架橋構造の繊維は、他の繊維と混合して繊維製品としても、優れたウイルス不活化効果を発揮する。

尚、抗ウイルス性繊維と他の繊維を混合して使用する場合、繊維製品のウイルス不活化効果を高めるために、全繊維成分中、前記金属および／または金属化合物が  
15 好ましくは金属として0.2質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上含まれていることが推奨される。尚、上限は特に限定されないが、強度等の物性が悪くなる恐れがあるので、好ましくは15質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下であることが推奨される。

20 具体的な繊維製品としてはウイルスによる感染防止の観点からマスク、着衣、布製身回り品、環境用品、メディカル材料が例示されるが、これらに限らず、あらゆる繊維製品に本発明の抗ウイルス性繊維を構成素材として繊維製品を提供することが可能である。

マスクとしては一般市販品、医療用マスクが例示され、

25 布製身回り品としては、例えばハンカチ、タオル、ネクタイ、めがね拭き、雑巾、布巾などの直接手を触れる布製品；

着衣としては、例えばガウン、エプロン、ズボン、手術着、白衣、シューズカバーなどの各種布製品；

身回り品としては、例えばキャップ、シーツ、枕カバー、包帯、ガーゼ、フィル  
30 ター、シューズ、手袋などの布製品；

環境用品としては、例えば、空気清浄機用フィルター、エアコン用フィルター、換気扇用フィルター、クリーンルーム用フィルター、壁紙、パーティション、椅子張り、天井用表皮材、カーペット、テーブルクロスなどの布製品；

5    メディカル材料としては、縫合糸、絆創膏、その他ディスプレイ材料などの各種布製品；

10    上記以外の繊維製品としては服地、下着、裏地、シャツ、ブラウス、トレーニングパンツ、作業服、タオル地、スカーフ、靴下、ストッキング、セーター、履物、サポーターなどの衣料製品、カーテン、ふとんわた、カーペット、家具カバー、芯地、インソール、靴中材、カバン地、ヘッドレストカバー、毛布、敷布、寝具などの寝装具製品などが挙げられる。その他にも、モップ、化学ぞうきん、トイレクリ

ナーなどの日用品が挙げられる。

本発明の繊維及び繊維製品のウイルス不活化評価法に関して、以下に説明する。

15    従来、繊維あるいは繊維製品の抗菌性および抗カビ性に関しては、SEK（繊維製品新機能評価協議会、JAFET（Japan Association for the Functional Evaluation of Textiles）の略称）による標準的な評価法が確立されている。しかし、繊維あるいは繊維製品の抗ウイルス性に関しては、当該抗菌及び抗カビ性の評価法を用いることは困難であり、しかも、抗ウイルス性に関して確立された標準評価法は存在していない。

20    例えば、顕微鏡観察においては、ウイルスの大きさが約20～200nm（細菌の1/10～1/100）と小さいため、光学顕微鏡及び電子顕微鏡ではウイルスの増殖及び抑制を観察することは困難であり、さらに、ウイルスは細菌と異なりコロニーを形成しないため、肉眼による増殖及び抑制の観察も不可能である。また、例えば、ウイルスは、増殖に宿主細胞を必要とするため、細菌のように直接増殖培養して増殖及び抑制を評価することは困難である。そして、ウイルスを増殖させる

25    ことは、細胞を増殖させることと比べ煩雑であり、多大な時間を要する。更に、ウイルスの種類により、抗ウイルス剤の効果は大きく異なるため、一律な評価は困難である。

30    そこで、本発明の繊維及び繊維製品の評価法としては、抗ウイルス性評価として公知な、いかなる評価方法も用いることができるが、汎用性、信頼性、簡易性、安全性及び経済性の観点から、従来公知の50%感染価法（TCID<sub>50</sub>）あるいはプ

ラーク法（P F U）を用いることが好ましい。

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、下記実施例は上記要件から選択した例示的構成であって、適宜上記記載に基づいて構成を変更しても、本発明の効果をを得ることができる。したがって本発明はもとより下記実施例によって  
 5 制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、実施例で採用した評価法は下記の通りである。

#### 実施例 1

- 10 試料 N o. 1 ～ 5 を用いてウイルスの不活化効果を調べた。尚、不活化試験方法は下記方法による。

##### [カルボキシル基測定方法]

- 開繊した試料 1 g を 1 m o l / L の塩酸水溶液 5 0 m L に浸漬、攪拌し、p H 2 . 5 以下とした後、取出してイオン交換水で水洗する。次いで脱水し、1 0 5 ° C の熱  
 15 風乾燥機（ヤマト科学製 D K 4 0 0 型）で乾燥させた後、裁断する。試料 0 . 2 g を精秤し [W 1 (g)]、ビーカーに入れる。次いで蒸留水 1 0 0 m L、0 . 1 m o l / L 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 1 5 m L、塩化ナトリウム 0 . 4 g をビーカーに入れて 1 5 分以上攪拌した後、ろ過し、得られたろ過液を 0 . 1 m o l / L の塩酸水溶液で滴定 [X 1 (m L)] し（尚、指示薬にフェノールフタレインを用いる）、  
 20 下記式からカルボキシル基量 [Y (m m o l / g)] を算出する。

$$\text{カルボキシル基量 [Y (m m o l / g)]} = (0.1 \times 15 - 0.1 \times X1) / W1$$

##### [中和度測定方法]

- 開繊した試料 1 g を 1 0 5 ° C の熱風乾燥機で乾燥させた後、裁断する。該試料 0 . 4 g を精秤し [W 2 (g)]、ビーカーに入れ、次いでイオン交換水 1 0 0 m L、0 . 1 m o l / L 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 1 5 m L、塩化ナトリウム 0 . 4 g をビーカーに入れて 1 5 分以上攪拌した後、ろ過し、得られたろ過液を 0 . 1 m o l / L の塩酸水溶液で滴定 [X 2 (m L)] し（尚、指示薬にフェノールフタレインを用いる）、下記式から H 型カルボキシル基量 [Z (m m o l / g)] を算出する。

$$\text{H 型カルボキシル基量 [Z (m m o l / g)]} = (0.1 \times 15 - 0.1 \times X2) /$$

- 30 W 2

得られたH型カルボキシル基量（Z）と、上記カルボキシル基測定方法によって得られたカルボキシル基量（Y）から下記式に基づいて中和度を求める。

$$\text{中和度 (\%)} = (Y - Z) / Y \times 100$$

[試験ウイルス]

- 5 試料No. 1～10に関しては、試験ウイルスとしてAソ連型インフルエンザウイルス [A/New Caledonia/20/99 (H1N1)] を用いた。また、試験No. 11～13に関しては、試験ウイルスとして、単純ヘルペスウイルス1F型株、牛痘ウイルス株、麻疹ウイルス豊島株、アデノウイルス5型、A型ヒトインフルエンザウイルス [A/PR/8/34 (H1N1)]、コクサッキーウイルスB5型を用いた。尚、取り扱い上の問題から、天然痘ウイルスを用いて抗ウイルス性試験を行うことは困難なため、天然痘と類似のウイルスである牛痘ウイルスを代替ウイルスとして用いた。

[不活化試験]

50%感染価法（TCID<sub>50</sub>）

- 15 試料及びブランク（試料No. 5）を夫々2gを50mL試験管に詰めた後、ウイルス溶液を試験管に45mL添加し、25℃に維持しながら22時間振盪した後、試験管から5mL採取して、遠心分離処理（3000rpm、30分間）する。遠心分離処理後、上澄を10倍段階希釈し、Madin-Darby Canine Kidney細胞（MDCK細胞）を用いてTCID<sub>50</sub>（50%感染価）を測定し、
- 20 ウイルス感染価log<sub>10</sub>（TCID<sub>50</sub>/mL）を算出した。

得られたウイルス感染価を用いて、下記式より、ウイルスの不活性化率を算出した。

$$\text{ウイルス不活化率 (\%)} = 100 \times (10^{\text{ブランクのウイルス感染価}} - 10^{\text{試料のウイルス感染価}}) / (10^{\text{ブランクのウイルス感染価}})$$

- 25 試料No. 1

アクリロニトリル90質量%と酢酸ビニル10質量%とからなるアクリロニトリル系共重合体（30℃のジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta] = 1.2$ ）10質量部を、48質量%ロダンソーダ水溶液90質量部に溶解した紡糸原液を使用し、常法に従って紡糸、延伸（全延伸倍率：10倍）した後、乾球/湿球=120℃

30 /60℃の雰囲気下で乾燥及び湿熱処理を施して原料繊維（単繊維繊度0.9dt

e x、繊維長 51 mm) を得た。

この原料繊維をヒドラジーン水和物 20 質量%水溶液中で、架橋導入処理(98℃、5 時間)してから純水で洗浄した。洗浄後、乾燥させてから硝酸 3 質量%水溶液中で酸処理(90℃、2 時間)し、引き続き苛性ソーダ 3 質量%水溶液中で加水分解  
5 処理(90℃、2 時間)してから純水で洗浄した。得られた繊維には、繊維分子中に Na 型カルボキシル基が 5.5 mmol/g 導入されていた。この繊維を硝酸 5 質量%水溶液中で、酸処理(60℃、30 分間)した後、純水で洗浄してから、油剤を付与し、更に脱水処理、乾燥処理を施し、架橋アクリル系繊維を得た。該架橋アクリル系繊維を、硝酸水溶液で pH を 1.5 に調整した 0.1 質量%硝酸銀水溶  
10 液中に浸漬させてイオン交換反応(70℃、30 分間)を行い、次いで、脱水処理、純水による洗浄処理、乾燥処理を施して、銀イオン交換処理繊維を得た。更に該繊維を苛性ソーダ水溶液で pH 12.5 に調整したアルカリ溶液に浸漬処理(80℃、30 分間)した。この処理によって、1.0 質量%の Ag 系微粒子が析出している繊維状の抗ウイルス性繊維(繊維 1) が得られた。

15 尚、繊維中の Ag 含有量は、該繊維を混合溶液(硝酸、硫酸、過塩素酸)で湿式分解した後、原子吸光法によって測定した。

この繊維 1 を使用して目付 100 g/m<sup>2</sup> (20℃×65%RH 環境下) のニードルパンチ加工不織布(試料 No. 1) を作成し、この不織布のインフルエンザウイルスに対する不活化効果を、50%感染価法を用いて調べた。結果を表 1 に示す。

20 試料 No. 2～No. 4

上記繊維 1 と、ポリエチレンテレフタレート短繊維(繊維長 38 mm、繊維度 0.9 d t e x) を、80:20 の割合で混織し、目付量 100 g/m<sup>2</sup> (20℃×65%RH 環境下) のニードルパンチ加工不織布(試料 No. 2) を作成した。また試料 No. 3 は上記繊維 1 とポリエチレンテレフタレート短繊維の割合を 40:6  
25 0 とし、試料 No. 4 は 20:80 とした以外は、試料 No. 2 と同様にして不織布を作成した。これら不織布のインフルエンザウイルスに対する不活化効果を、50%感染価法を用いて調べた。結果を表 1 に示す。

試料 No. 5 (ブランク)

30 ポリエチレンテレフタレート短繊維(繊維長 38 mm、繊維度 0.9 d t e x) を用いて目付量 100 g/m<sup>2</sup> (20℃×65%RH 環境下) のニードルパンチ加工

不織布（試料N o. 5）を作成し、不織布のインフルエンザウイルスに対する不活化効果を、50%感染価法を用いて調べた。結果を表1に示す。

表1

	Ag系微粒子(%)	インフルエンザ不活性化率(%)
試料No. 1	1.0	>99.99
試料No. 2	0.8	99.98
試料No. 3	0.4	99.87
試料No. 4	0.2	99.15
試料No. 5	0	0

5

## 実施例2

試料N o. 6～10を用いてウイルスの不活化効果を調べた。尚、不活化試験方法は上記実施例1と同じである。

試料N o. 6

10 上記実施例1の試料N o. 1のニードルパンチ加工不織布を用いた。

試料N o. 7

上記実施例1の試料N o. 1の架橋アクリル繊維を、硝酸水溶液でpHを1.5に調整した0.08質量%硝酸銀水溶液中に浸漬させてイオン交換反応（70℃、30分間）を行い、次いで、脱水処理、純水による洗浄処理、乾燥処理を施して、  
15 銀イオン交換処理繊維を得た以外は試料N o. 1と同様にしてニードルパンチ加工不織布（試料N o. 7）を作成した。尚、繊維中には0.8質量%Ag系微粒子が析出していた。

試料N o. 8

上記実施例1の試料N o. 1の架橋アクリル繊維を、硝酸水溶液でpHを1.5に調整した0.04質量%硝酸銀水溶液中に浸漬させてイオン交換反応（70℃、30分間）を行い、次いで、脱水処理、純水による洗浄処理、乾燥処理を施して、  
20 銀イオン交換処理繊維を得た以外は試料N o. 1と同様にしてニードルパンチ加工不織布（試料N o. 8）を作成した。尚、繊維中には0.4質量%Ag系微粒子が析出していた。

25 試料N o. 9

上記実施例1の試料N o. 1の架橋アクリル繊維を、硝酸水溶液でpHを1.5に調整した0.02質量%硝酸銀水溶液中に浸漬させてイオン交換反応（70℃、

30分間)を行い、次いで、脱水処理、純水による洗浄処理、乾燥処理を施して、銀イオン交換処理繊維を得た以外は試料No. 1と同様にしてニードルパンチ加工不織布(試料No. 9)を作成した。尚、繊維中には0.2質量%Ag系微粒子が析出していた。

#### 5 試料No. 10

上記実施例1の試料No. 5のニードルパンチ加工不織布を用いた。

試料No. 6～10のインフルエンザウイルスに対する不活化効果を調べた。結果を表2に示す。

表2

10

	Ag系微粒子(%)	インフルエンザ不活性化率(%)
試料No. 6	1.0	>99.99
試料No. 7	0.8	99.99
試料No. 8	0.4	99.95
試料No. 9	0.2	99.50
試料No. 10	0	0

#### 実施例3

試料No. 11～13を用いてウイルスの不活化効果を調べた。尚、不活化試験方法としては、表3に示すようにウイルス種類に応じて下記50%感染価あるいはプラーク法を用いた。

[不活化試験]

50%感染価法(TCID<sub>50</sub>)

試料11及び12を繊維濃度が10mg/mLとなるようを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、ウイルス感染価log<sub>10</sub>(TCID<sub>50</sub>/mL)及びウイルス不活性化率を算出した。また、試料13に関しては、試料繊維を用いず実施例1と同様の操作を行い、ウイルス感染価log<sub>10</sub>(TCID<sub>50</sub>/mL)及びウイルス不活性化率を算出した。

プラーク法(PFU)

MEM(Minimum essential medium)/牛胎児血清=9/1を含む培地(以下、MEM培地)に、アフリカミドリザル腎臓(Vero d細胞)を添加し、24wellマイクロプレートに入れて培養し、細胞単層フィルムとした。



一方、バイアル入りの凍結保存ウイルスを、バイアル1本／100mLとなるよう均衡塩類溶液（PBS）に分散してウイルス液とした。試料11及び12に関しては、ウイルス種類に応じて表3に示す繊維濃度となるように、2～3mmに切断した試料繊維10mgあるいは100mgに対して前記ウイルス液を10mL加え、

5 水平回転法により1時間攪拌した後、2000rpm、10分間遠心分離を行った。上澄液を上記MEM培地で希釈倍率 $10^0 \sim 10^3$ となるよう希釈した後、上記培養細胞単層フィルムに、0.1mL接種し、37℃1時間で吸着させた。この上にさらに、メチルセルロース液で重ねて層を形成し、37℃で2～3日間培養した。

その後、クリスタル紫染料により生存細胞を染色し、不染部である死滅細胞（ブ

10 ラーク）数を計数し、この計数値より、ウイルス感染価 $\log_{10}$ （PFU/mL）；（PFU：plaque-forming units）を算出した。

また、試料13に関しては、試料を用いず上記と同様の操作を行い、ウイルス感染価 $\log_{10}$ （PFU/mL）を算出した。

得られたウイルス感染価を用いて、更に、下記式より、ウイルスの不活性化率を

15 計算した。

$$\text{ウイルス不活化率 (\%)} = 100 \times \left( \frac{10^{\text{ブランクのウイルス感染価}} - 10^{\text{試料のウイルス感染価}}}{10^{\text{ブランクのウイルス感染価}}} \right)$$

試料No. 11

上記実施例1の試料No. 1の架橋アクリル系繊維を、硝酸水溶液でpHを1.5に調整した0.09質量%硝酸銀水溶液中に浸漬させてイオン交換反応（70℃、

20 30分間）を行い、次いで、脱水処理、純水による洗浄処理、乾燥処理を施して、銀イオン交換処理繊維を得た。更に該繊維を苛性ソーダ水溶液でpH12.5に調整したアルカリ溶液に浸漬処理（80℃、30分間）した。この処理によって、0.09質量%のAg系微粒子が析出している繊維状の抗ウイルス性繊維が得られた。

25 尚、繊維中のAg含有量は、該繊維を混合溶液（硝酸、硫酸、過塩素酸）で湿式分解した後、原子吸光法によって測定した。

試料No. 12

上記実施例1の試料No. 1の原料繊維を用いた。

30 試料No. 13（ブランク）

繊維を使用せず、ブランクとした。

試料No. 11～13で得られた繊維及びブランクのウイルスに対する不活化効果を調べた。用いたウイルス及び不活化試験を表3に、不活化試験結果を表4に示す。

5 表3

ウイルス種類	ヘルペス	牛痘	麻疹	アデノ	インフルエンザ	コクサッキー
エンベロープ	有	有	有	無	有	無
ゲノム	DNA	DNA	RNA	DNA	RNA	RNA
評価方法	ブランク法	ブランク法	50%感染価法	50%感染価法	50%感染価法	ブランク法
繊維濃度(mg/mL)	1	10	10	10	10	10

表4

	繊維*	含有成分	含有量 (質量%)	ウイルス種類					
				ヘルペス	牛痘	麻疹	アデノ	インフルエンザ	コクサッキー
試料No. 11	有	Ag系微粒子	0.9	100.00	99.02	99.96	98.84	99.44	99.99
試料No. 12	無	—	0	32.39	18.72	0.00	0.00	0.00	0.00
試料No. 13	—	—	0	0	0	0	0	0	0

\*カルボキシル基の有無

本発明の繊維である試料11では、エンベロープの有無、ゲノムのタイプに拘わらず、各ウイルスに対して、優れた不活化効果が得られた。すなわち、ウイルス全般に対して優れた不活化効果を有することがわかった。また、牛痘ウイルスと類似する天然痘ウイルスに対しても優れたウイルス不活性効果を有することを確認でき、本発明の繊維は天然痘ウイルスに対しても優れた不活化効果を有すると考えられる。一方、カルボキシル基も水に難溶性の金属および／または金属化合物も含まない試料12は、いずれのウイルスに対しても優れた抗ウイルス性を示すことはなかった。

以上の結果、本発明の繊維は、ウイルス全般に対して優れた不活化効果を有することがわかった。また、当該繊維を含有する繊維製品に関しても、ウイルス全般に対して優れた不活化効果を有する。

## 20 産業上の利用可能性

本発明の抗ウイルス性繊維は、ウイルスの増殖抑制乃至撲滅（ウイルスの活動を抑制する不活化）作用に優れた特性を示す。したがって、本発明の抗ウイルス性繊維を含む繊維製品も優れた不活化効果を発揮し、上記問題となっていた間接接触によるウイルス感染の防止に効果的である。

25 また本発明の製法は、上記ウイルス不活化効果に優れた抗ウイルス性繊維の製法として好適である。

本発明の抗ウイルス性繊維は、ウイルス全般に対して優れた不活化効果を発揮するが、中でもヘルペスウイルス、天然痘ウイルス、麻疹ウイルス、アデノウイルス、インフルエンザウイルス、コクサッキーウイルスに対して優れた不活化効果を発揮する。

- 5      また、上記本発明の抗ウイルス性繊維を含む繊維製品も同様に、ウイルス全般に対して優れた効果を発揮する。

## 請求の範囲

1. 架橋構造を有し、且つ分子中にカルボキシル基を有する繊維中に、ウイルス  
5 に対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属および／または金属化合物の微  
粒子が分散していることを特徴とする抗ウイルス性繊維。
2. 前記カルボキシル基の少なくとも一部はカルボキシル基の塩として存在して  
いる請求項 1 に記載の抗ウイルス性繊維。
3. 前記金属および／または金属化合物が、A g, C u, Z n, A l, M g, C  
a よりなる群から選択される金属、および該金属の金属化合物の少なくとも 1 種で  
10 ある請求項 1 または 2 に記載の抗ウイルス性繊維。
4. 前記金属および／または金属化合物が、繊維成分中に金属として 0.2 質量%  
以上含まれている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の抗ウイルス性繊維。
5. 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の抗ウイルス性繊維を含む綿状、不織布状、  
織物状、紙状もしくは編物状の抗ウイルス性繊維製品。
- 15 6. 前記金属および／または金属化合物が、全繊維成分中に金属として 0.2 質  
量%以上含まれている請求項 5 に記載の抗ウイルス性繊維製品。
7. 架橋構造を有し、分子中にカルボキシル基を有する繊維の該カルボキシル基  
の少なくとも一部に、ウイルスに対して不活化効果を有し、且つ水に難溶性の金属  
の金属イオンを結合させた後、還元および／または置換反応により該金属および／  
20 または金属化合物の微粒子を該繊維中に析出させることを特徴とする抗ウイルス性  
繊維の製造方法。
8. 前記架橋構造を有し、分子中にカルボキシル基を有する繊維として、架橋ア  
クリル系繊維を基本骨格とし、該架橋アクリル系繊維分子内の官能基の少なくとも  
一部を加水分解した繊維を用い、前記カルボキシル基の少なくとも一部に、前記金  
25 属の金属イオンを結合させ、次いで還元および／または置換反応により該金属およ  
び／または金属化合物の微粒子を該繊維中に析出させる請求項 7 に記載の抗ウイル  
ス性繊維の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003837

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D06M11/63, 11/83//D06M101:28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D06M11/00-11/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-241967 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims 1, 2, 4, 6 to 8; examples 1, 4 to 7, 9 to 11 & EP 783048 A3 & US 5897673 A1	1-8
X	JP 9-241970 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims 1, 2, 4, 6; examples 1 to 4, 6, 9 & EP 783048 A3 & EP 5897673 A1	1-8
X	JP 8-3868 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claim 1; examples 1 to 5 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-185764 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 July, 1992 (02.07.92), Claims 1, 2; examples 1 to 4 (Family: none)	1-8
X	JP 56-148965 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 November, 1981 (18.11.81), Claims 2, 4; examples 1, 2 (Family: none)	1-8
X	JP 2-84528 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 26 March, 1990 (26.03.90), Claim 1; examples 1 to 3 (Family: none)	1-8
X	JP 2-84532 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 26 March, 1990 (26.03.90), Claim 1; examples 1 to 3 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 D06M11/63, 11/83 // D06M101:28			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 D06M11/00-11/84			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 9-241967 A (日本エクスラン工業株式会社) 1997.09.16, 請求項 1, 2, 4, 6-8、実施例1, 4-7, 9-11 & EP 783048 A3 & US 5897673 A1	1-8	
X	JP 9-241970 A (日本エクスラン工業株式会社) 1997.09.16, 請求項 1, 2, 4, 6、実施例1-4, 6, 9 & EP 783048 A3 & US 5897673 A1	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> ' パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 18.05.2005		国際調査報告の発送日 07.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 穴吹 智子 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3233

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-3868 A (日本エクスラン工業株式会社) 1996. 01. 09, 請求項 1、 実施例 1－5 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 4-185764 A (東洋紡績株式会社) 1992. 07. 02, 請求項 1, 2、実 施例 1－4 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 56-148965 A (三菱レイヨン株式会社) 1981. 11. 18, 請求項 2, 4、実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2-84528 A (日本エクスラン工業株式会社) 1990. 03. 26, 請求項 1、実施例 1－3 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2-84532 A (日本エクスラン工業株式会社) 1990. 03. 26, 請求項 1、実施例 1－3 (ファミリーなし)	1-8